

Referate

(zu No. 4; ausgegeben am 13. März 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage, von G. Jaumann (*Monatsh. f. Chem.* 13, 523). Auf Wunsch des Verf. sei zu dem früheren Referate (*diese Berichte* 25, Ref. 895) zusätzlich bemerkt, dass die neue Theorie in Bezug auf die Gasvolumengesetze aktuelle Bedeutung beansprucht, worauf bei Gelegenheit neuer Dampfdichtebestimmungen Rücksicht zu nehmen wäre.

Horstmann.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus VII, von W. Retgers (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 529). Nach der Methode der gefärbten Mischkrystalle konnte die Frage untersucht werden, mit welchen Salzen der Formel K_2RO_4 das Kaliumferrat K_2FeO_4 isomorph sei. Aus einer ferrathaltigen Lösung — durch Einleiten von Chlor in Kalilauge, in welcher Ferrihydroxyd suspendirt war, bereitet — krystallisirt Kaliumsulfat in rosenroth gefärbten Krystallen, die bis zu farblos abgestuft sind. Die Farbe dieser Mischkrystalle kommt sehr deutlich zum Vorschein, wenn nach einigen Tagen die Mutterlauge durch Zersetzung des Ferrates farblos geworden ist. Das Ferrat ist in den Krystallen viel beständiger als in der Lösung. — K_2SO_4 und K_2FeO_4 sind demnach als isomorph zu betrachten. Der Habitus und das optische Verhalten stimmt damit überein, soweit die mikroskopisch kleinen, dunkelgefärbten Krystalle des Kaliumferrates dies zu constatiren gestatten. — Auf gleiche Weise zeigte sich das Kaliumferrat isomorph mit dem Seleniat, dem Chromat, dem Wolframat und dem Molybdat des Kaliums. Kaliumtellurat dagegen krystallisirt aus der Ferratlösung vollkommen farblos; dasselbe ist, wie schon die früheren Versuche mit Kaliummanganat bewiesen, nicht isomorph mit den vorgenannten Salzen. — Dagegen erwies sich das Kaliumtellurat isomorph mit dem Osmiat. In die gefärbten Mischkrystalle geht wahrscheinlich ein Hydrat, welches $2 H_2O$ enthält wie das Tellurat. — Das Kaliumrutheniat krystallisirt weder mit dem Sulfat, noch mit Tellurat; es steht für sich allein. — Weitere Bemerkungen, zum Theil

gegen Wyruboffs polemisch, betreffen das Ammoniumchromat. Verf. stellt dasselbe mit dem Seleniat und Molybdat des Ammoniums in eine besondere Gruppe zusammen, die mit der Gruppe des Kaliumsulfats nicht isomorph ist. — Versuche, ob etwa die Sulfosalze, wie K_2MoS_4 oder $(NH_4)_2MoS_4$ mit entsprechenden Oxysalzen, z. B. K_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$, zusammenkrystallisiren können, gaben negative Resultate. — Der letzte Abschnitt handelt von der Form des Eisenchlorids in den Mischkrystallen mit Salmiak. Horstmann.

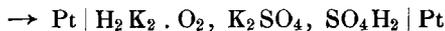
Ueber eine Eigenschaft der Verdampfungswärme, von G. Bakker (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 558). Thermodynamische Betrachtungen über die Verdampfungswärme in der Nähe des kritischen Punktes. Horstmann.

Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren. II. Tricarbonensäuren, von P. Walden (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 563). Die auf ihre Leitfähigkeit untersuchten Tricarbonensäuren gehören alle der Fettreihe an, sie weisen jedoch im Uebrigen eine grosse Mannigfaltigkeit in der Gruppierung der Bestandtheile auf. Die Ionenspaltung scheint sich im Wesentlichen stets nur auf ein Carboxyl zu erstrecken. — Unter den isomeren Säuren haben diejenigen grössere Constanten, in welchen von den drei Carboxylen zwei an einem Kohlenstoffatom sitzen, gegenüber der Configuration mit symmetrisch an getrennten Kohlenstoffatomen befindlichen Carboxylgruppen. — Die Substitution des Wasserstoffs durch Alkyle bewirkt in den symmetrisch gebauten Tricarbonensäuren eine Steigerung der Constanten; in gleichem Sinne, aber noch intensiver, wirkt dieselbe Substitution in den unsymmetrisch constituirten Säuren an dem zwei Carboxyle haltenden Kohlenstoff. Ebenfalls wird die Constante erhöht durch die Einführung von Hydroxyl oder durch die Umwandlung einfacher in doppelte Bindung und mehr noch durch Ringschliessung. Die Trimethyltricarbonensäure z. B., in der zwei Carboxyle an ein C gebunden sind, erwies sich 6,7 mal stärker als die isomere Aconitsäure, die eine Doppelbindung enthält. Horstmann.

Einige Versuche, die physikalischen Verhältnisse der Metallammoniakverbindungen betreffend, von J. Petersen (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 580). Durch Messungen über den Gefrierpunkt und das Leitvermögen der Lösungen findet Verf. die Ansicht bestätigt, dass die Metallammoniakverbindungen nur ein Atom des Metalls (Cr, Co, Rh, Pt) im Molekül enthalten. Horstmann.

Zur Kenntniss der elektromotorischen Kräfte galvanischer Combinationen, von W. Hittorf (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 593). Von Curtius wurde dem Verf. eine Quantität Stickstoffammonium zur elektrolytischen Untersuchung überlassen. Dieselbe schien ihm besonderes Interesse zu bieten, weil die Verbindung aus den Endpro-

dukten der elektrolytischen Zerlegung (Stickstoff an der Anode, Wasserstoff und gelöstes Ammoniak an der Kathode) mit sehr beträchtlicher Wärmebindung (54 Cal. pro Mol.) sich bilden würde. Der Versuch ergab, dass trotzdem die Elektrolyse einen beträchtlichen Aufwand von elektromotorischer Kraft (ca. 1 Volt.) in Anspruch nimmt. Der Energieüberschuss, den das Stickstoffammonium gegenüber seinen Bestandtheilen hat, wird erst beim Uebergang der Ionen in den gewöhnlichen Zustand an den Elektroden frei, speciell an der Anode, wo der Stickstoff auftritt. Qualitativ wurde diese beträchtliche Wärmeentwicklung durch direkte Versuche nachgewiesen. — Als Elektroden dienten bei diesen und den folgenden Versuchen dünne, zu ebenen Spiralen gerollte Platindrähte, die zuvor möglichst von occludirtem Wasserstoff befreit wurden, indem man sie längere Zeit als Anode in verdünnter Schwefelsäure mit starken Strömen benutzte und darnach noch im Vacuum glühte. Verf. bemerkt, dass der in den Elektroden aus edlen Metallen oder Kohle occludirte Wasserstoff bei elektromotorischen Untersuchungen sehr störend wirken kann und viele ältere Messungen gefälscht hat. Wenn man z. B. mit den von Wasserstoff möglichst freien Elektroden einen Strom durch die Combination



in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung hindurchschickt, so entsteht eine Polarisation von 1 Volt. und mehr je nach der Stromstärke. Frühere Beobachter hatten dagegen diese Combination in derselben Richtung elektromotorisch wirksam gefunden, und Verf. selbst beobachtete mit platinirtem Platin, welches von occludirten Gasen nicht zu befreien ist, eine elektromotorische Kraft von 0.57 Volt. — Ferner wurden eine Reihe von Combinationen untersucht, die ähnlich der folgenden zusammengestellt waren:



Diese Combination zeigte sich elektromotorisch wirksam in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung; werden die Pt-Elektroden durch einen Draht leitend verbunden, so entsteht ein Strom, der an der Anode freies Jod, an der Kathode metallisches Silber abscheidet. Die elektromotorische Wirksamkeit bleibt im selben Sinne bestehen, wenn man KJ mit KBr vertauscht, aber nicht mehr mit KCl. Wendet man Elektroden von Silber, statt Platin, an, so ist die elektromotorische Kraft grösser und zeigt sich in allen drei Fällen. Statt des Silbers in der Nitratlösung kann auch Kupfer in Kupfersalz oder sogar Blei in Bleinitrat genommen werden. Erst mit Cadmium oder Zink entsteht kein Strom mehr. — Noch grössere elektromotorische Kräfte werden beobachtet, wenn man KJ mit KSH vertauscht, und auch in diesem Falle bleibt die Combination wirksam, wenn die Kathode, statt Platin, aus Silber, Kupfer oder Blei besteht,

aber nicht mehr mit Cadmium. — Cyankalium an Stelle von KJ giebt mit wasserstofffreien Platinelektroden keinen Strom. Die Wirkung des occludirten Wasserstoffs lässt sich aber an dieser Combination sehr deutlich zeigen. Ein noch ungebrauchter Palladiumdraht als Anode gab 1.3 Volt. — Wendet man als Anode ein Metall an, dessen Cyanverbindung in Cyankalium löslich ist (Ag), so erscheint die Combination ebenfalls elektromotorisch wirksam und bleibt es, wenn die Kathode aus Cu oder Cd oder Pb besteht. Das Silber erscheint hier elektropositiv gegen die letztgenannten Metalle, und man sieht deutlich, dass die Stellung in der Spannungsreihe nicht über die Richtung der elektromotorischen Kraft entscheidet. — Für alle die genannten Combinationen wurde die Grösse der auftretenden elektromotorischen Kräfte, resp. der dem Strom entgegentretenden Polarisation, gemessen, und mit dem Wärmewerth der beteiligten chemischen Vorgänge verglichen. Man findet in den meisten Fällen befriedigende Uebereinstimmung.

Horstmann.

Ueber graphochemisches Rechnen. III. Zur Graphochemie der Kohlenstoffverbindungen $C_nH_mO_p$, von E. Nickel (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 620). Durch seine graphische Darstellung bezweckt der Verf. diesmal hauptsächlich, die Beziehungen zwischen der procentischen und der atomistischen Zusammensetzung anschaulich zu machen.

Horstmann.

Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehung zur Constitution derselben. III. Monocarbonsäuren, von P. Walden (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 639). Die zusammengestellten Messungen über das Leitvermögen betreffen eine Anzahl von Substitutionsproducten der Essigsäure, Propionsäure, Normal- und Isobuttersäure, die meistens aus dem Laboratorium von Bischoff stammen. Von allgemeinerem Interesse sei hervorgehoben, dass die Einführung des Anilido- und *o*-Toluido-Restes in die genannten Säuren, wenn sie in α -Stellung gegen das Carboxyl erfolgt, stets eine Steigerung der Constanten K bewirkt, trotz der basischen Natur jener Reste. Von der β -Stellung aus wirken dieselben Radicale erniedrigend auf K. Es ergibt sich also, dass dieselbe Atomgruppe bald verstärkend, bald abschwächend auf die Säurefunction einwirken kann, je nach der Stellung gegen das COOH. — Der *p*-Toluidorest erniedrigt die Constante schon von der α -Stellung aus. Durch weitere Einführung von Acetyl tritt aber Vergrösserung ein, und der grosse Unterschied zwischen *o*- und *p*-Toluidosäuren gleicht sich aus.

Horstmann.

Ueber Azofarbenspektren, von C. Grebe (*Zeitschr. f. physikal. Chemie* 10, 673). Die Untersuchungen des Verf. erstrecken sich auf über 100 Azofarbstoffe. Die Ergebnisse sind, nach den Componenten geordnet, in eine Tabelle eingetragen, welche enthält: 1. eine Intensitätskurve zur Versinnlichung des gesammten Habitus der Absorp-

tion; 2. Angaben über die relative Intensität und Breite der Streifen in dem sehr häufigen Falle zweistreifiger Absorption; und 3. die Wellenlänge der Absorptionsmaxima. Als Lösungsmittel diente zu meist conc. Schwefelsäure, welche die schärfsten Absorptionsstreifen gab. Die Diskussion der Resultate führte den Verf. zu folgenden Schlüssen: Die Absorptionsstreifen von Schwefelsäurelösungen der Azofarben wandern bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt derselben aus Violett nach Roth. Hydroxyl und Amid bewirken bei ihrem Eintritt Verschiebungen in demselben Sinne. Die Stellung dieser Substituenten bethätigt einen durchaus regelmässigen Einfluss auf die Lage der Streifen. Die Sulfogruppe bewirkt bei ihrem Eintritt in den Naphtalinrest eine Verschiebung im umgekehrten Sinne. Die Grösse dieser Verschiebung ist in allen Fällen nahezu gleich und beträgt ca. $44 \mu\mu$. Ausserdem tritt die Zweistreifung klarer und deutlicher hervor. Die Stellung der Sulfogruppe bethätigt ebenfalls einen durchaus regelmässigen Einfluss.

Horstmann.

Ueber Diffusionserscheinungen an Niederschlagsmembranen, von P. Walden (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 699). Mit den umfassenden Beobachtungen, die hier mitgeteilt werden, sucht der Verf., ähnlich wie früher Tammann (vergl. *diese Ber.* 25, Ref. 847), der Frage näher zu treten, wie die Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit der Niederschlagsmembrane für gelöste Stoffe zu Stande kommt. Die Niederschläge wurden in Gelatinehäutchen eingelagert, welche zuvor mit Chromsäure am Lichte gehärtet waren; diese Methode hat sich durchaus gut bewährt. Auf beiden Seiten der Membrane befanden sich die beiden den Niederschlag erzeugenden Salze, und dem einen beigemischt der Stoff, dessen Durchgangsfähigkeit durch die Membrane untersucht werden sollte. Nach genügender Diffusionszeit wurde auf die Gegenwart dieses Stoffes auf der anderen Seite der Membran mit geeigneten Reagentien geprüft. An den Säuren und einigen Alkalisalzen wurde ausserdem der Betrag der Diffusion für gleiche Zeiten quantitativ bestimmt. Als Niederschläge wurden hauptsächlich verwendet: Gerbsäure- β -Leim, die Cyandoppelsalze von Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Zink und Kupfer, und die Silikate von Nickel und Kupfer. Mit vielen anderen wurden noch vereinzelte Versuche angestellt.

Die verschiedenen Membrane verhielten sich denselben Stoffen gegenüber ungleich; viele Stoffe, namentlich z. B. die Phosphate oder die Sulfate, wurden von einem Theil der Niederschläge durchgelassen, von den übrigen nicht. Von den oben genannten Niederschlägen war Gerbsäure- β -Leim für die grösste Zahl der untersuchten Stoffe passierbar, Ferrocyan-Kupfer und Zink für die kleinste. Noch dichter zeigten sich z. B. Niederschläge von Bleisulfid; dieselben liessen Chlorkalium, welches alle anderen Membrane am leichtesten passirte, nur spurenweise hindurch.

Unter den durchgelassenen Stoffen befinden sich sowohl Elektrolyte (Salze und Säuren), als auch Nichtelektrolyte (Wasserstoff-superoxyd, Blausäure, Borsäure, Pyromekonsäure). Am leichtesten diosmiren die Säuren, ferner die Salze einbasischer Säuren mit ein-säurigen Basen, schwerer die Salze von mehrbasischen oder Oxy-säuren und von mehrsäurigen Basen (Ca etc.). Die Durchgängigkeit scheint weniger von dem Gewicht und der Anzahl der Atome des Moleküls (es diffundiren z. B. nahe gleich schnell Chlorwasserstoff und Pseudocumolsulfosäure), als vielmehr von der Natur und der Anordnung der Componenten abzuhängen. So diosmiren die Thiosulfate leichter als Sulfate, salzsaures Propylamin leichter als Trimethylamin etc.

Die Ionenspaltung steht nicht in directem Zusammenhang mit dem Durchgangsvermögen; denn die starken mehrbasischen Säuren (z. B. Oxal-säure) und ihre Natronsalze sind beide dissociirt und doch diffundiren nur die Säuren, nicht die Salze; dagegen diosmirt sowohl Cyankalium als auch Cyanwasserstoff, obwohl nur ersteres in die Ionen gespalten ist. Doch zeigten die quantitativen Messungen an den Säuren in vielen Fällen Parallelismus zwischen der Dissociationsconstanten und der Durchgangsfähigkeit; diejenigen Substitutionen, welche die Constante erhöhen, bewirken auch verstärkten Durchgang. Ferner zeigte sich an den Alkalisalzen einbasischer Säuren, dass die Durchgangsfähigkeit wächst mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Vermuthlich steht mit dieser Erfahrung auch die allgemeine Durchgangsfähigkeit der Säuren (mit dem ungemein rasch wandernden H-Ion) im Zusammenhang. Trotzdem lässt sich aber die Ansicht Ostwald's nicht aufrecht halten, dass die auswählende Thätigkeit der Niederschlagsmembrane sich auf die Ionen beziehe, und dass die Durchgangsfähigkeit eines Salzes durch das Verhalten der Ionen bestimmt werde. Denn da z. B. NaCl und $H_2C_2O_4$ leicht diosmiren, so müssten nach jener Ansicht die Ionen Na und C_2O_4 durchgangsfähig sein, folglich aber auch das (stark dissociirte) Natriumoxalat; thatsächlich wird letzteres aber nicht durchgelassen. Wenn ferner, nach derselben Ansicht, $MgCl_2$ und K_2SO_4 nicht diosmirten, weil die Membrane für Mg- oder SO_4 -Ionen undurchlässig sind, so müsste ein verstärkter Durchgang von Cl (zugleich mit K) möglich sein, wenn man beide Salze mischt, oder es müsste Cl gegen NO_3 ausgetauscht werden, wenn auf die eine Seite der Membrane $MgCl_2$, auf die andere $Mg(NO_3)_2$ gebracht wird. Beides liess sich aber durch den Versuch nicht deutlich nachweisen.

Horstmann.

Ueber thermodynamische Potentiale; Studien zur Theorie der Lösungen, von L. Natanson (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 734 und 748). In der ersten Abhandlung entwickelt Verf. die Theorie der thermodynamischen Potentiale in möglichst allgemeiner und strenger Form. Die gewonnenen Gleichungen werden alsdann in der zweiten

Mittheilung auf das Problem der Lösungen angewendet. Die strengere Behandlung dieses Problems dürfte erst dann von Bedeutung werden, wenn genaue Messungen der in Betracht kommenden Eigenschaften in grösserem Umfange vorliegen als heute.

Horstmann.

Methyl- und Aethylalkohol als Lösungsmittel, von C. A. Lobry de Bruyn (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 782; s. a. *diese Berichte* 25, Ref. 911 u. XXVI, 268). Die Löslichkeitsbestimmungen des Verf. bestätigen die älteren Angaben, wonach im Allgemeinen Methylalkohol mit seiner Lösungsfähigkeit in der Mitte steht zwischen Aethylalkohol und Wasser. Ausnahmen machen unter anderen Salzsäure, Jod- und Chlorquecksilber, Nitroglycerin und aromatische Nitroverbindungen, die von Methyl- reichlicher aufgenommen werden, als von Aethylalkohol und von Wasser. Sehr auffallend zeigte sich das Verhalten krystallwasserhaltiger Salze, namentlich der Sulfate. Dieselben lösen sich in Methylalkohol in grosser Menge (z. Th. bis zu 60 pCt.). Die Lösungen sind aber meist nicht stabil ($\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ausgenommen) sie trüben sich nach einiger Zeit und scheiden Krystalle aus, die theils aus wasserärmeren Hydraten bestehen (aus $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ z. B. $\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$), theils erscheint ein Theil des Krystallwassers durch Methylalkohol ersetzt. Genaue Löslichkeitsbestimmungen sind durch diese Umstände erschwert, doch konnte festgestellt werden, dass die Löslichkeit der Hydrate durch Wasserzusatz vermindert wird. Da ein Zusatz von Methylalkohol auf die Löslichkeit in Wasser ebenfalls erniedrigend wirkt, so muss bei einem bestimmten Mischungsverhältniss ein Löslichkeitsminimum existiren.

Horstmann.

Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel, von W. Nernst (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 1). Die theoretischen Betrachtungen des Verf. ergeben, von den bekannten einfachen Voraussetzungen über die Gesetze des osmotischen Druckes ausgehend, dass die moleculare Siedepunktserhöhung in einem homogenen Flüssigkeitsgemisch sich einfach additiv aus der procentischen Zusammensetzung des Gemisches und den molecularen Siedepunktserhöhungen der Bestandtheile zusammensetzt.

Horstmann.

Studien über die Verwendbarkeit des Beckmann'schen Siedeapparates, von M. Roloff (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 7). Verf. hat mit dem Beckmann'schen Siedeapparat Messungen über die Siedepunktserhöhung an wässrigen Chlorkaliumlösungen angestellt, die gut untereinander und mit älteren Beobachtungen stimmen, ferner an Lösungen von Ameisensäure, Essigsäure, Chlorwasserstoff und Salpetersäure, die mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit der gelösten Stoffe berechnet wurden. — Alsdann bestätigte er die von Nernst (siehe das vorangehende Referat) entwickelten Beziehungen hinsichtlich der Erhöhung des Siedepunktes von Flüssigkeitsgemischen durch gelöste Stoffe. — Endlich wird eine Einrichtung beschrieben, welche

gestattet, den Siedeapparat unter veränderlichem Druck zu benutzen, um z. B. den Differentialquotient dp/dt mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Dieselbe Vorrichtung kann auch mit Vortheil als Heizbad dienen, wo sehr constante und doch mit Leichtigkeit zu variirende Temperaturen nöthig sind.

Horstmann.

Ueber die Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische, von Fr. Freyer und V. Meyer (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 28). Die Untersuchungen über die Entzündungstemperatur des Knallgases wurden von den Verf. auf einige andere explosive Gasgemische ausgedehnt. Zur Erhitzung wurden die in äquivalenten Mengen gemischten Gase, wie früher, durch Glasgefässe geleitet, welche sich in siedendem Chlorzink (730°), Bromzink (650°), Zinnchlorür (606°), Schwefelphosphor (518°), oder bei niedrigeren Temperaturen in einem Oelbad befanden, oder aber sie wurden in verschlossenen Kugeln in die Heizbäder plötzlich eingetaucht. Auf diese Weise wurden die folgenden Temperaturgrenzen bestimmt; bei der höheren Temperatur trat die Explosion ein, bei der niedrigeren noch nicht.

	Bei freiem Strömen	In verschlossenen Gefässen
Wasserstoff	650—730 ^o	518—606 ^o
Methan	650—730 ^o	606—650 ^o
Aethan	606—650 ^o	518—606 ^o
Aethylen	606—650 ^o	518—606 ^o
Kohlenoxyd	650—730 ^o	650—730 ^o
Schwefelwasserstoff	315—320 ^o	250—270 ^o
Chlorknallgas	430—440 ^o	240—270 ^o

} mit Sauerstoff

Die eigenthümliche Erscheinung, dass die Entzündungstemperatur in verschlossenen Gefässen niedriger liegt als bei freiem Strömen, zeigt sich demnach in allen Fällen. Einige Versuche lehrten, dass die Explosion auch in offenen Gefässen, die plötzlich erhitzt werden, bei der niedrigeren Temperatur eintritt. Die Erhöhung ist also eine solche des Strömens. Doch war die geringe Strömungsgeschwindigkeit nicht im Stande, die Temperatur des Gases zu beeinträchtigen, wie directe Messungen zeigten. Eine befriedigende Erklärung der eigenthümlichen Erscheinung lässt sich daher noch nicht geben. Vielleicht spielen Wirbelbewegungen dabei eine Rolle, die in dem strömenden Gase den Wärmeaustausch zwischen der Wandschicht und dem Innern der Gasmasse beschleunigen.

Horstmann.

Messungen über die Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl, von J. P. Kuenen (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 39). Die Messungen des Verf., die ausführlich mitgetheilt werden, hatten zum Zweck, die wirkliche Form der Fläche der freien Energie nach van der Waals zu ermitteln und die daraus sich ergebenden Kondensationserscheinungen mit der

Beobachtung zu vergleichen. Die theoretischen Folgerungen fanden sich in der That bestätigt, nachdem durch einen Kunstgriff gewisse Complicationen beseitigt waren, die daher rühren, dass sich durch die Diffusion allein die richtige Zusammensetzung der abwechselnd auftretenden Phasen nur langsam herstellen kann. Es wurde deshalb ein Eisenstäbchen in den Apparat eingeschlossen, welches durch einen Magneten bewegt als Rührer diente. Die Erscheinungen wurden dadurch viel regelmässiger. So trat z. B. bei der Expansion die Nebelbildung nicht nur an einer beschränkten Stelle der Versuchsröhre auf, wie bei den bisherigen Versuchen, sondern durch die ganze Röhre, wie es bei gleichmässiger Mischung der Fall sein muss. Zum ersten Male konnte die von der Theorie vorhergesehene Erscheinung der »retrograden« Condensation beobachtet werden. Bei gewissen Temperaturen nimmt das Volumen der Flüssigkeit während der Compression anfänglich zu, bis zu einem Maximum, und daraufhin wieder ab, bis zum Verschwinden.

Horstmann.

Das Verhalten einiger Elektrolyte in nichthomogenen Lösungsmitteln, von A. J. Wakeman (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 49). Verf. hat das elektr. Leitvermögen einiger Säuren bei wechselnder Verdünnung in Alkohol-Wasser-Gemischen von verschiedener Zusammensetzung (die merkwürdiger Weise als »nichthomogen« bezeichnet werden) gemessen. Der Alkoholzusatz (bis zu 50 pCt.) verkleinert in allen Fällen die Dissociationsconstante. Ausserdem aber zeigte sich, dass die bekannte Formel, welche nach Ostwald in wässriger Lösung den Dissociationsverlauf beider Säuren genau darstellt, in Gegenwart von Alkohol nicht mehr gültig ist. Die Berechnung der Dissociationsconstanten nach jener Formel liefert continuirlich abnehmende Werthe mit wachsender Verdünnung, d. h. der Dissociationsgrad wächst, durch irgend eine Einwirkung des Alkohols auf die gelösten Säuren, langsamer als in reinem Wasser. Aceton wirkt in ähnlicher Weise. — Auch die Inversionsgeschwindigkeit fand sich bei Gegenwart von Alkohol vermindert, doch nicht in demselben Verhältniss wie die Leitfähigkeit. Verf. vermuthet, dass dieser Unterschied durch den Einfluss des Alkohols auf die innere Reibung erklärt werden müsse.

Horstmann.

Graphische Ableitungen aus den Lösungsisothermen eines Doppelsalzes und seiner Componenten und mögliche Formen der Umwandlungskurven, von F. A. H. Schreinemakers (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 75). Verf. beschreibt sehr ausführlich die von ihm angewendete graphische Darstellung der Lösungsisothermen eines Doppelsalzes und seiner Componenten, und zeigt, wie sich daraus das Verhalten des Systems bei Variationen der Temperatur und des Mengenverhältnisses der Bestandtheile ableiten lässt. Eine Experi-

mentaluntersuchung an einem bestimmten System, bei welcher die Methode Anwendung finden soll, wird in Aussicht gestellt.

Horstmann.

Ueber die Temperatur des Dichtemaximums von Alkohol-Wasser-Gemischen, von L. de Coppet (*Compt. rend.* 115, 652). Die Temperatur der grössten Dichte des Wassers wird durch Zusatz von Alkohol anfänglich erhöht. Sie beträgt nach den Messungen des Verf. 4° 39, wenn 2.6 g Alkohol auf 100 g Wasser kommen. Erst bei höheren Concentrationen zeigt sich die regelmässige Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums, die bei anderen Lösungen von Anfang an beobachtet wird (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 897). Da der Gefrierpunkt des Wassers regelmässig proportional dem Alkoholgehalt sinkt, so tritt in diesem Falle keine einfache Beziehung beider Erscheinungen zu Tage.

Horstmann.

Ueber die Dissociation des Baryumdioxydes, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 115, 654). Die Zersetzung des Baryumdioxydes durch Hitze ist keine einfach reversible Dissociationserscheinung. Baryumoxyd nimmt Sauerstoff nur auf, wenn eine gewisse Menge Wasserdampf resp. Baryumhydroxyd zugegen ist. Daher ist auch die Dissociationsspannung im Allgemeinen nicht von dem Zersetzungszustand des Dioxydes unabhängig.

Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärme des Camphers, von Berthelot (*Compt. rend.* 115, 762). Nach den Angaben von Longuinine wäre die Verbrennungswärme des rechtsdrehenden Camphers (1404.2 Cal) etwa 0.7 pCt. kleiner als diejenige des linksdrehenden (1416.0 Cal) und des inactiven (1415.4 Cal). Auf Veranlassung von Stohmann hat nun Verf. drei neue Beobachtungsreihen von verschiedenen Beobachtern ausführen lassen, die für rechtsdrehenden Campher ergaben: 1414.2, 1413.5 und 1413.3 Cal. Stohmann selbst fand 1414.3 Cal. Die Uebereinstimmung der Zahlen beweist, mit welcher grossen Genauigkeit Verbrennungswärmen heute vermittelt der calorimetrischen Bombe gemessen werden können. Der vermuthete Unterschied zwischen den Isomeren besteht darnach nicht. Die Longuinine'sche Zahl ist etwas zu klein. Da der Campher bei vielen Messungen über schwer brennbare Substanzen als Zusatz verwendet worden ist, so ist eine Neuberechnung nöthig, deren Resultat Verf. in den *Ann. chim. phys.* mitzutheilen verspricht. In den meisten Fällen wird die kleine Correction allerdings zu vernachlässigen sein.

Horstmann.

Ueber das optische Drehungsvermögen der Lösungen, von G. Wybouroff (*Compt. rend.* 115, 832). Verf. schliesst aus einigen Beobachtungen an Sulfaten und Seleniaten des Strychnins und Cinchonins, dass das optische Drehungsvermögen geometrisch und optisch isomorpher Substanzen in Lösung nahezu gleich sei. Es folge daraus,

dass das Drehungsvermögen in Lösung noch mit der Krystalstructure zusammenhänge und nicht allein mit der Beschaffenheit des chemischen Moleküls.

Horstmann.

Die Schmelzpunkte der Lösungsmittel als untere Grenze der Löslichkeiten, von A. Etard (*Compt. rend.* 115, 950). Die Schmelzpunkte der gelösten Substanz und des Lösungsmittels bilden die äussersten Grenzpunkte der Löslichkeitskurven. Liegt der Schmelzpunkt des Lösungsmittels sehr niedrig, so kann sich die Löslichkeit der Null nähern, ehe der Grenzpunkt erreicht ist. Diese Erscheinung hat der Verf. an Lösungen von Naphtalin, Triphenylmethan, Diphenylamin in Schwefelkohlenstoff, Hexan, Chloroform etc. untersucht.

Horstmann.

Ueber die Functionen der Hydurilsäure; Darstellung der Kaliumsalze, von C. Matignon (*Compt. rend.* 115, 955). Aus Beobachtungen über die Neutralisationswärme schliesst der Verf., dass die Hydurilsäure von Baeyer's dreibasisch sei. Die zweite Säurefunction gleicht in thermischer Beziehung derjenigen der meisten Carbonsäuren, die erste ist bedeutend stärker, die dritte dagegen viel schwächer. Hiernach wird das chemische Verhalten der Säure und ihrer Salze erklärt.

Horstmann.

Ueber die Dichte des Kohlenoxyds und das Atomgewicht des Kohlenstoffs, von A. Leduc (*Compt. rend.* 115, 1072). Die Dichte des Kohlenoxyds bei 0° und 760 mm Druck ergibt sich aus den Messungen des Verf. = 0.9670. Nimmt man an, dass das Volum von CO gleich dem von O₂ ist, was jedenfalls der Wahrheit sehr nahe kommt, so berechnet sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 11.913, bezogen auf O = 15.88; diese Zahl stimmt mit den neueren aus der Synthese der Kohlensäure abgeleiteten Angaben von van der Plaats (11.915) und Friedel (11.915) bestens überein. Durch diese Uebereinstimmung wird zugleich die Dichte des Sauerstoffs = 1.1050 bestätigt; denn aus der früher angenommenen höheren Zahl 1.10563 würde C = 11.897 folgen, was mit den synthetischen Versuchen unvereinbar wäre. — Die Dichte des Methans berechnet sich zu 0.554.

Horstmann.

Kritische Reduction der Fundamentalbestimmungen von Stas über das Kaliumchlorat, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 115, 1074). Verf. berechnet aus den einzelnen Bestimmungen von Stas (und Marignac) über die Zersetzung des Kaliumchlorats das Atomgewicht des Sauerstoffs, indem er für K und Cl constante Werthe annimmt. Die Resultate trägt er in ein Coordinatennetz ein mit einem Maassstab, nach welchem das Atomgewicht des Sauerstoffs durch eine Länge von ca. 70 m repräsentirt würde (und folglich der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Bestimmung durch mehrere Centimeter). Aus dieser Darstellung glaubt er alsdann schliessen zu

können, dass das gesuchte Atomgewichtsverhältniss von der angewandten Menge des Kaliumchlorats abhängig sei, und dass folglich die Beobachtungen über den wahren Werth desselben keinen Aufschluss geben könnten.

Horstmann.

Die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente und Verbindungen, von H. Fritz (*Monatsh. f. Chem.* 8, 743—833). Verf. sucht auf empirischem Wege nach einfachen Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Elemente, von denen er hofft, dass sie in Zukunft ihre rationelle Begründung finden werden, wie einst die Keppler'schen Gesetze durch Newton. Ein Theil der Resultate der umfangreichen Abhandlung ist bereits früher vom Verf. selbst in *diesen Berichten* 17, 2160 mitgetheilt.

Horstmann.

Elektrochemische Untersuchungen, von F. Exner (*Monatsh. f. Chem.* 18, 851). Messungen über die Potentialdifferenz zwischen Metallen und gelösten Basen, und zwischen gelösten Basen und Säuren.

Horstmann.

Eine Methode zur Messung der Dampfdrucke von Lösungen, von Th. Ewan und W. R. Ormondy (*Journ. chem. Soc.* 1892, 769). Die Verf. beschreiben einen Apparat zur Bestimmung des Dampfdrucks von Lösungen mittels Thaupunktmessungen, und geben die damit erzielten Resultate an Lösungen von Chlornatrium und Kupferchlorid. Die ersteren stimmen gut mit älteren Messungen nach anderen Methoden überein. Auch genügen dieselben befriedigend der thermodynamischen Gleichung, welche die Dampfdrucke mit den Verdünnungswärmen verknüpft.

Horstmann.

Die magnetische Rotation von Verbindungen, welche vermuthlich Acetyl enthalten oder ketonischen Ursprungs sind, von W. H. Perkin (*Journ. chem. soc.* 1892, 800). Verf. sucht mit Hülfe der magnetischen Rotation die Frage nach der Constitution des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen zu entscheiden.

Horstmann.

Ueber Lösungen von Natriumsilikaten; insbesondere auch über einen Einfluss der Zeit auf deren Constitution, von F. Kohlrausch (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 47, 756). Lösungen, welche äquivalente Mengen Natron und Kieselsäure (Na_2SiO_3) enthalten, gehören in concentrirtem Zustande zu den schlechtest leitenden, während sie bei grosser Verdünnung besser leiten als alle andern untersuchten Salze. Dieses Leitvermögen kann nicht wohl auf eine besonders grosse Beweglichkeit der SiO_3 -Ionen zurückgeführt werden; sie ist wahrscheinlicher bedingt durch hydrolytische Spaltung, die NaOH erzeugt. — Ein Ueberschuss von Kieselsäure vermindert die Leitfähigkeit anfänglich sehr rasch, bis 2 SiO_2 auf 1 Na_2O kommen,

weiterhin nur noch wenig. — Vermischt man Lösungen, die mehr als zwei Aequivalente Kieselsäure auf ein Aequivalent NaOH enthalten, mit Natron, so stellt sich im Allgemeinen nicht sogleich ein Gleichgewichtszustand in der neuen Lösung her. Das anfängliche Leitvermögen ist grösser als der Endwerth, welchen die Lösung nach mehr oder weniger langer Zeit erreicht. Auf den Anfangswerth und den Verlauf der Nachwirkung ist der Zustand der Silicatlösung vor der Vermischung von Einfluss. Der Endwerth stellte sich in wenigen Minuten ein, wenn eine concentrirte Silicatlösung mit verdünnter Natronlösung vermischt, oder wenn die Silicatlösung kurz vor der Vermischung verdünnt wurde. Nach längerem Stehen der verdünnten Silicatlösung dagegen ging dieselbe in einen Zustand über, welcher die Einwirkung des Natron verzögerte. Es dauerte unter Umständen bis zu 3 Stunden nach der Vermischung, ehe sich der Endwerth des Leitungsvermögens herstellte.

Horstmann.

Notiz über die Reinigung des Quecksilbers, von W. Jäger (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 48, 209). Verf. berichtet über die Reinigung des Quecksilbers, welches in der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Präcisionsarbeiten verwendet wird. Das schon sehr reine Rohmaterial stammt aus der Grube von Idria. Nach dem Filtriren und Trocknen wird dasselbe einer zweimaligen Destillation im Vacuum unterworfen, wobei besonders jede Spur von Fettdämpfen etc. zu vermeiden ist. Alsdann wird das Quecksilber noch aus einer Nitratlösung in einem näher beschriebenen Apparate elektrolytisch niedergeschlagen, wobei elektropositive Metalle zurückbleiben. Die chemische Untersuchung konnte nach dieser Reinigung in 200 g keine Spuren von Schwermetallen mehr nachweisen. Die (spektroskopische) Untersuchung auf Alkalimetalle steht noch aus.

Horstmann.

Ueber eine eigenthümliche Oxydationserscheinung des reinen Aluminiums bei der Berührung mit Quecksilber, von E. O. Erdmann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 48, 780). Reinigt man Aluminium mechanisch oder chemisch und bringt es mit Quecksilber in Berührung, so sieht man von der Berührungsstelle aus weisse, fadenförmige Gebilde fortwachsen, die in wenigen Minuten eine Länge von 2—3 cm erreichen, und nach der Analyse aus reinem Thonerdehydrat bestehen.

Horstmann.

Zerfall der Alkalialuminate bei Gegenwart von Thonerde, von A. Ditte (*Compt. rend.* 116, 183—185). Krystallisirtes Kaliumaluminat zerfällt, wenn man es in Wasser löst, theilweise unter Abscheidung von Thonerde, bis sich ein der Versuchstemperatur entsprechendes Gleichgewicht zwischen Thonerde und Kali eingestellt hat. Wird nun die Lösung nach kurzer Zeit filtrirt und das Filtrat in eine Flasche eingeschlossen, so scheiden sich bald an den Wan-

dungen Krystalle von Thonerdehydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ aus, und die Menge der gelösten Thonerde nimmt allmählich ab, während die Menge des gelösten Kalis constant bleibt. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit einer zur Wiederauflösung der Thonerde nicht völlig ausreichenden Menge Kali versetzt und dann stehen lässt. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass bei Anwesenheit selbst von Spuren ungelöster Thonerde in der Lösung eben grade Gleichgewichtszustand zwischen Aluminat und Wasser herrscht; tritt nun irgendwo die geringste Temperaturerhöhung ein, so zerfällt etwas Aluminat in Thonerde, welche sich unter den gegebenen Bedingungen als krystallisirtes Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ abscheiden und die Entstehung eines Gleichgewichtes stören wird: die aus dem Aluminat entstandene, im freien Kali gelöste Thonerde ist nämlich viel löslicher in Kali als das krystallisirte Thonerdehydrat; in Berührung mit letzterem verhält sich nun die Flüssigkeit wie eine übersättigte Lösung des Hydrates, so dass ein Theil der gelösten Thonerde als Hydrat auskrystallisirt und damit aus dem Reactionsfelde ausscheidet und auf den chemischen Gleichgewichtszustand der Lösung nicht mehr merklich einwirkt. Hat sich jetzt die gelöste Thonerde theilweise abgeschieden, so wird ein Theil des Aluminates zerfallen, und das Spiel wird sich in der angegebenen Weise so lange wiederholen, bis die in Lösung verbliebene Thonerdemenge eben noch der Löslichkeit des Hydrates $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in verdünnter Kalilauge (die aus dem Aluminat entstanden ist) entspricht.

Gabriel.

Die elektrometrische Untersuchung des sauren Kaliumtriplatohexanitrits hat nach M. Vèzes (*Compt. rend.* 116, 185—188) die Formel $\text{K}_2\text{H}_4 \cdot \text{Pt}_3\text{O} \cdot (\text{NO}_2)_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ bestätigt (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 81).

Gabriel.

Einwirkung des Wasserdampfes auf Eisenchlorid, von G. Rousseau (*Compt. rend.* 116, 188—190). Bei 275 bis über 300° wird das Oxychlorid $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$, und zwischen 350—400° das Oxychlorid $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ erhalten. Die Reaction verläuft also im Wasserdampf ähnlich wie in concentrirten Lösungen (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 893).

Gabriel.

Zwei Doppelsalze des Cyankupfers mit Cyanalkalien, von E. Fleurent (*Compt. rend.* 116, 190—191). Aus der farblosen Mutterlauge der beiden früher (*diese Berichte* 25, Ref. 498) beschriebenen Kupfersalze hat der Verf. glimmerähnliche Blättchen von $\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot 2 \text{CyNH}_4 \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und Prismen von $\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot 2 \text{KC}_y$ erhalten.

Gabriel.

Ueber die Rolle des Chlorcalciums bei der Weldon'schen Braunsteinregenerirung, von G. Lunge und B. Zahorski (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 631—636). Es ist bekannt, dass die Anwesen-

beit einer grösseren Menge von Chlorcalcium die Oxydation der Manganlaugen beim Weldon-Processe sehr begünstigt. Um die Wirkung des Chlorcalciums zu erforschen, haben die Verf. im Laboratorium in etwas grösserem Maassstabe und in einer solchen Anordnung Versuche ausgeführt, dass dieselben den in der Technik beim Weldon-Processe gebräuchlichen Bedingungen sehr nahe kamen. Es zeigte sich, dass im ersten Stadium des Processes die Oxydation von Manganoxydul zu Calciummanganit um so langsamer vor sich geht, je mehr Chlörcalcium vorhanden ist; dieses Verhältniss verschiebt sich aber ganz regelmässig mit der Dauer des Lufteinblasens in das Reaktionsgemisch und zwar in dem Sinne, dass zunächst ein mässiger Zusatz von Chlorcalcium die Oxydation befördert und nur ein zu grosser Ueberschuss des Salzes dieselbe noch verzögert, bis schliesslich nach 10stündigem Blasen der Oxydationsgrad der Manganverbindungen regelmässig mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums ansteigt. Für die Praxis ergiebt sich, dass ein Zusatz von 3 Mol. CaCl_2 auf jedes Atom Mangau für die Beförderung der Mangandioxydbildung am vortheilhaftesten ist. Die Erklärung für die beobachteten Erscheinungen wird in Folgendem gefunden. Eine Lösung von Chlorcalcium löst Manganoxydul auf und zwar um so mehr, je concentrirter sie ist. Diese farblose Lösung verzögert, wie jede Manganoxydullösung, die Oxydation von darin suspendirtem Manganoxydul durch den Luft-sauerstoff. Auch Mangandioxyd ist in Chlorcalciumlösung mit brauner Farbe, vermuthlich als ein Mangandioxychlorid, löslich. Bei Gegenwart dieser Lösung wird nun aber die Wirkung des Sauerstoffes beschleunigt; während anfangs das in der Chlorcalciumlösung gelöste Manganoxydul den Process hemmt, kommt allmählich, in dem Maasse als Dioxyd entsteht und sich zum Theil im Chlorcalcium auflöst, ein den Process befördernder Faktor hinzu, welcher die Wirkung des gelösten Oxyduls schliesslich überwindet, so dass nur noch die beschleunigende Wirkung des gelösten Dioxyds sich kundgiebt.

Foerster

Die Einwirkung von reiner und nitroser Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene Bleisorten, von G. Lunge und E. Schmid (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 642—652 und 664—671). Die Verf. haben durch sehr ausgedehnte Versuchsreihen in erster Linie den Einfluss festgestellt, welchen gewisse Verunreinigungen des Bleies, zumal Antimon und Kupfer, auf seine Angreifbarkeit durch reine oder verdünnte Schwefelsäure und durch Nitrose bei verschiedenen Temperaturen ausüben. Es geschah dies durch Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen Bleiplättchen von genau gemessener Oberfläche in Berührung mit den genannten Säuren unter gegebenen Bedingungen erlitten. Es ergab sich, dass in den weitaus meisten Fällen das reinste Weichblei in der Schwefelsäurefabrikation am

zweckmässigsten für die Construction von Apparaten ist, da dieses, wenigstens bis zu Temperaturen von 200° , durch verdünnte und concentrirte, reine und nitrose Schwefelsäure weniger als unreinere Bleisorten angegriffen wird. Ein Zusatz von 0.2 pCt. Antimon zum Blei erwies sich, freilich nur in der Kälte, als unschädlich, in manchen Fällen sogar fördernd; grösserer Antimongehalt erhöht unter allen Umständen, besonders bei gesteigerter Temperatur, die Angreifbarkeit des Bleies durch Schwefelsäure. Antimonhaltiges Blei ist jedoch für den Fall geradezu zu empfehlen, in welchem kalte Säure in hermetisch geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden soll; während nämlich reines Weichblei in Berührung mit Schwefelsäure reichlich Wasserstoff entwickelt, findet dies bei antimonhaltigem Blei nur in sehr geringem Maasse statt. Ein kleiner Gehalt an Kupfer (bis 0.2 pCt.) hat auf die Haltbarkeit des Bleies gegenüber der Schwefelsäure bis zu Temperaturen von 200° nur sehr geringen Einfluss; er nimmt jedoch dem Blei die vermuthlich auf einen Wismuthgehalt zurückzuführende Eigenschaft, schon weit unterhalb 260° durch Schwefelsäure plötzlich und stürmisch zersetzt zu werden. Oberhalb 200° schützt ein kleiner Kupfergehalt überhaupt das Blei in sehr erheblichem Maasse gegen den schon ziemlich starken Angriff, welchen reines Blei unter solchen Bedingungen durch Schwefelsäure erleidet. Der Gehalt des Bleies an Sauerstoff ist stets nur unbedeutend und steht in keiner Beziehung zu seiner Angreifbarkeit durch Schwefelsäure. Das letztere gilt auch von der bei längerer Berührung des Bleies mit Schwefelsäure beobachteten Gasentwicklung. Der Angriff der Schwefelsäure auf Blei steigt mit der Concentration langsam bis zu einer solchen von etwa 96 pCt. H_2SO_4 , dann aber äusserst rasch, so dass schon 99 procentige Säure nicht in Bleigefässen behandelt werden darf, noch weniger rauchende Schwefelsäure. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.37 bis 1.42 greift Blei in der Kälte nur wenig an, stärkere Säure (vielleicht wegen ihres kaum zu vermeidenden Gehaltes an salpetriger Säure) etwas mehr, doch kaum stärker als 96 procentige Schwefelsäure; Gemische von starker Schwefelsäure und starker Salpetersäure wirken nur sehr wenig auf Blei ein. Nitrose Schwefelsäure greift in concentrirtem Zustande unter allen Umständen Blei stärker an, als reine Schwefelsäure; verdünnte Säuren verhalten sich je nach ihrem Verdünnungsgrade verschieden gegenüber gleich starken, reinen Säuren. Bei einem Vergleiche verschieden concentrirter, nitroser Säuren unter einander, zeigte sich, dass sie bei $65-70^{\circ}$ das Blei am wenigsten angreifen, wenn ihr spec. Gewicht zwischen 1.60 und 1.50 liegt, wenn ihre Concentration also gerade die Grenzen einhält, welche die »Kammersäure« bei richtigem Betriebe ohnehin aufweist.

Foerster.

Natürliche Soda, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1893, 3—11). Von den natürlichen Fundstätten der Soda, welche sich in

der Abhandlung zusammengestellt finden, besitzt nur diejenige in den westlichen Staaten der nordamerikanischen Union eine hohe wirthschaftliche Bedeutung. Ausser einer Reihe von kleineren Sodaseen kommt hier besonders der Owen's Lake, Inyo County, in Californien in Betracht, aus dessen Wasser ganz ausserordentliche Mengen recht reiner Soda durch einen einfachen Krystallisationsprozess gewonnen werden können. Die Zusammensetzung der daher erhaltenen Krystalle ist etwa die des Urao, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$; die daraus dargestellte calcinirte Soda enthielt über 97 pCt. reines Natriumcarbonat. Bezüglich der Bemerkungen des Verf. über die Entstehung der natürlichen Soda vergleiche man auch Hilgard (*diese Berichte* 25, 3624).

Foerster.

Ueber einige Rhodiumsalze, von Th. Wilm (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 51—63). Bei Gegenwart von Salpetersäure giebt Salmiak mit Rhodiumchlorid ein in chromchloridähnlichen Blättchen anschliessendes Salz, dem Verf. früher (*diese Berichte* 14, 3033) die Formel Rh_2Cl_4 , $8\text{NH}_4\text{Cl}$, $7\text{H}_2\text{O}$ gegeben hat, welches aber Leidié (*diese Berichte* 21, Ref. 705) als nach der Formel Rh_2Cl_6 , $6\text{NH}_4\text{Cl}$, $2\text{NH}_4\text{NO}_3$ zusammengesetzt erkannte. Diese Angabe wird nun auch vom Verf. bestätigt. Das Salz entsteht leicht durch Zusatz von überschüssigem Ammoniumnitrat zur Lösung des Salzes Rh_2Cl_6 , $6\text{NH}_4\text{Cl}$, $3\text{H}_2\text{O}$ und wird durch Wasser wieder rückwärts zerlegt. Aus Rhodiumchlorid sind nunmehr mit Salmiak folgende Salze erhalten worden: 1) Rh_2Cl_6 , $4\text{NH}_4\text{Cl}$, $2\text{H}_2\text{O}$ [seine Darstellung gelang Leidié nicht (*diese Berichte* 22, Ref. 225)], 2) Rh_2Cl_6 , $6\text{NH}_4\text{Cl}$, $3\text{H}_2\text{O}$ und 3) Rh_2Cl_6 , $6\text{NH}_4\text{Cl}$, $2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Dieselben entstehen oft gleichzeitig und können leicht in einander übergeführt werden. Das erste wird beim Eindampfen der bei der Verarbeitung von Platinrückständen erhaltenen und vom Iridiumsalmiak abfiltrirten, braunrothen Lösung gewonnen, wenn dieselbe keinen grossen Ueberschuss an Salzsäure enthielt. Ist ein solcher aber dauernd vorhanden, so geht die Farbe der Lösung in Himbeerroth über, und es schiessen beim Erkalten der concentrirten Lösung rothe Nadeln und Säulen des zweiten Salzes an. Enthielt die Lösung jedoch Königswasser und genügende Mengen von Salzsäure, um die rothe Farbe zu zeigen, so scheiden sich glitzernde Schuppen und sechsseitige Tafeln des vorhin beschriebenen Chloronitrates aus. Aber auch, wenn keine Salpetersäure anwesend war, erhält man gelegentlich ganz ähnliche blättrige Krystalle, deren Natur bisher noch nicht festgestellt werden konnte, da sie mit grösster Leichtigkeit in das Salz Rh_2Cl_6 , $6\text{NH}_4\text{Cl}$, $3\text{H}_2\text{O}$ übergehen.

Foerster.

Studien über Roussin's Salz, von L. Marchlewsky und J. Sachs (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 175—181). Wird Roussin's

Salz nach der Vorschrift von Pawel dargestellt, so ist es einheitlich und besitzt die ihm von diesem Forscher ertheilte Zusammensetzung (*diese Berichte* 15, 2602) $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$; eine Moleculargewichtsbestimmung, welche mit dem Beckmann'schen Siedeapparat an der ätherischen Lösung des Salzes vorgenommen wurde, zeigte, dass dessen Moleculargewicht jener Formel entspricht. Die stark abweichenden Angaben früherer Forscher erklären sich dadurch, dass dieselben Gemenge jenes Salzes mit anderen Substanzen unter den Händen hatten. In der That konnte aus einem nach der Vorschrift von Roussin hergestellten Präparate, ebenso wie aus einem solchen nach den Angaben von Rosenberg gewonnenen mittels Thalliumsulfat dasselbe, in Wasser sehr schwer lösliche Thalliumsalz $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{Tl} + \text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden, wie aus dem reinen nach Pawel bereiteten Salze.

Foerster.

Ueber eine neue Reihe von basischen Platinverbindungen, von A. Cossa (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 182—194; *Gazz. chim.* 22, 2, 620—635). Platosodipyridinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung des Doppelchlorids von Platososemiamin und Kalium ein gelbes, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $2\text{PtNH}_3\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$; Kaliumplatinchlorür zersetzt es nach der Gleichung: $2\text{PtNH}_3\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{PtCl}_4 = \text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$, $\text{PtCl}_2 + 2[\text{PtNH}_3\text{Cl}_2, \text{KCl}]$. Diese und andere Reactionen zeigen, dass ein Derivat des Platososemiamins vorliegt (vergl. *diese Berichte* 23, 2503). Aehnlich der eben beschriebenen Pyridinverbindung entsteht mittels Platosodiäthylaminchlorid das Salz $2\text{Pt}\overset{\text{N}}{\text{H}}_3\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})_4\text{Cl}_2$, in Wasser leicht lösliche Prismen. Wirkt man mit 1 Mol. Pyridin auf 1 Mol. K_2PtCl_4 am besten bei 90° ein, so scheidet sich das von Jörgensen schon erhaltene Platososemidipyridinchlorid $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ ab, und aus der Mutterlauge entsteht auf Zusatz eines Ueberschusses des Chlorids von Reiset's Base, wenn man nach Abtrennung des zunächst ausfallenden Magnus'schen Salzes bei gelinder Wärme eindampft, in rhombischen Blättchen die Verbindung $2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Durch Kaliumplatinchlorür wird dieselbe zersetzt, indem sich das Magnus'sche Salz ausscheidet, und aus dem über Schwefelsäure eingedunsteten Filtrat schiessen orange gelbe Prismen des Chlorkalidoppelsalzes $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$, KCl an. Dieses Salz setzt sich ähnlich wie die entsprechende Ammoniakverbindung mit Platosodipyridinchlorid zu $2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$, und mit Platosodiäthylaminchlorid zu $2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})_4\text{Cl}_2$ um. Analog dem Platososemidipyridinchlorid wird das Platososemiäthylaminchlorid $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})\text{Cl}_2$ dargestellt und auch in Gestalt seiner Platosodiaminchloridverbindung $2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ isolirt. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich; aus der Lösung fällt Platosodipyridinchlorid das rhombisch krystallisirende Salz $2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$. Die ange-

gebenen Formeln der aufgeführten Verbindungen liessen sich stets durch mehrfache Umsetzungen bestätigen und zeigen, dass Platin auch mit nur einem Molekül einer Base Verbindungen bilden kann.

Foerster.

Ueber die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser, von W. Spring und M. Lucion (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 195 bis 220). Frisch aus einer Kupfersulfatlösung gefälltes Kupferhydroxyd wird bei längerer Berührung mit der Lösung, in welcher es entstanden ist, allmählich unter Schwarzfärbung entwässert. Schwieriger geschieht dies, wenn das Kupferhydroxyd abfiltrirt und ausgewaschen und nunmehr bei Gegenwart von Natriumsulfat mit Wasser behandelt wurde. Es zeigt sich, dass Kupferhydroxyd um so beständiger ist, je älter es ist. Die bezüglich seiner Entwässerungsgeschwindigkeit beobachteten Thatsachen lassen sich nur auf Grund der Annahme erklären, dass das frisch gefällte Kupferhydroxyd der Formel CuO , $2 \text{H}_2\text{O}$, das mehrere Stunden alte aber der Formel CuO , H_2O entspricht; jenes giebt 1 Mol. Wasser schon in der Kälte und in reinem Wasser schnell ab, dieses aber thut dies bei 15° nur sehr langsam, rascher erst unter Einwirkung der Wärme (bei 30° bzw. 45°) oder bei Gegenwart wasserentziehender Mittel. Als solche erwiesen sich in diesem Falle Kali- und Natronlauge und ferner die Lösungen einer Reihe von Neutralsalzen: NaCl , KCl , KBr , KJ , BaCl_2 , ZnCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , MnSO_4 , deren Anwesenheit die Entwässerung des Kupferhydroxydes sehr beschleunigt; es bringt also hier die Gegenwart eines Salzes im Wasser eine Wirkung hervor, welche mit einer Temperaturerhöhung vergleichbar ist. Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, dass das gelöste Salz gleich einem Gase bestrebt ist, den ihm angewiesenen Raum zu vergrössern. Eine exacte Darstellung auf Grund der Gesetze des osmotischen Druckes lassen die unter den bisher eingehaltenen Bedingungen angestellten Messungen noch nicht zu, da sie die Resultate der Wirkungen mehrerer und zum Theil entgegengesetzter Factoren darstellen. Jedenfalls scheint die elektrolytische Dissociation der Salze von Einfluss zu sein auf die von ihnen hervorgerufene Entwässerungsgeschwindigkeit. Ein Umstand, welcher die Erscheinungen nicht wenig complicirt, ist der, dass basische Kupfersalze entstehen. Die mittels Halogensalzlösungen sich bildenden haben die allgemeine Formel Cu_2X_2 , CuO , $3 \text{H}_2\text{O}$. Diese überraschende Thatsache, dass ohne Anwesenheit reducirender Substanzen Kupferoxyd in Kupferoxydulverbindungen übergeht, fand durch folgende Versuche ihre Erklärung: Wird reines Kupferhydroxyd bei 25° mit Bromkalilösung angerührt, so tritt nach kurzer Zeit langsame Gasentwicklung ein, und in der angesäuerten Flüssigkeit liess sich Wasserstoff-

superoxyd nachweisen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $3 \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{KBr} = \text{Cu}_2\text{Br}_2\text{Cu}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ und weiter $\text{K}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KOH} + \text{O}$. Vermischt man ferner Kupferhydroxyd mit einer Lösung von Kupferchlorid und entfernt überschüssiges Kupferchlorid durch Dialyse, so bleibt die Verbindung $\text{Cu}_2\text{Cl}_2, \text{CuO}, 3 \text{H}_2\text{O}$ zurück. Zum Schluss weist Verf. auf die Bedeutung hin, welche die Erkenntniss der Thatsache, dass wässrige Salzlösungen wasserentziehend wirken, für die Geologie gewinnen kann.

Foerster.

Untersuchungen über Kobalt, von H. Remmler (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 231—234). Kobaltihydroxyd löst sich langsam in Ammoniak auf und kann auf diese Weise leicht fractionirt gelöst werden. Es wurden so von einem Präparate des Hydroxyds, welches frei von Eisen, Mangan und Nickel war, durch auf einander folgende Behandlungen mit verschieden concentrirten Ammoniakflüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur 25 Auszüge hergestellt, wobei das Kobaltihydroxyd im Ganzen etwa drei Vierteljahre mit Ammoniak in Berührung blieb. Die erhaltenen Auszüge wurden alle in gleicher Weise mit grosser Sorgfalt auf Kobaltnitrat und dieses auf Kobaltoxyduloxyd verarbeitet; durch Glühen des letzteren in reiner trockener Kohlensäure wurde Kobaltoxyd, CoO , dargestellt. Durch Reduction desselben im Wasserstoffstrom wurde das Atomgewicht des in jeder einzelnen Fraction enthaltenen Kobalts bestimmt. Obgleich die Fehler der Methode nur Abweichungen in der zweiten Decimale verursachen, zeigte sich doch, dass die für die verschiedenen Fractionen ermittelten Werthe für das gesuchte Atomgewicht zwischen 58.9 und 58.3 schwanken, und zwar nahm dasselbe für die ersten 10 Fractionen ab, stieg für weitere Fractionen und fiel schliesslich wieder. Daraus folgt, dass in dem nach den üblichen Methoden gereinigten Kobalt kein einheitlicher Körper vorliegt.

Foerster.

Atomgewichtsbestimmungen von Nickel, von G. Krüss und F. W. Schmidt (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 235—254). Vor einiger Zeit theilten die Verf. mit (*diese Berichte* 22, 11), dass sie aus gereinigtem Nickeloxyd kleine Mengen eines Oxydes isolirt hatten, dessen Eigenschaften von denen der bekannten Metalloxyde abwichen. Ein neues Element auf diese Weise zu isoliren, ist bisher nicht gelungen. Möglicherweise ist die Anwesenheit dieses Oxydes der Grund dafür, dass, wie Cl. Winkler (*diese Berichte* 22, 897) und auch die Verf. beobachtet haben, Nickel, welches nach den gebräuchlichen Methoden sorgfältigst gereinigt ist, hartnäckig alkalisch reagirt. Als solches Metall fast ein Jahr lang mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt wurde, konnte aus den grünlich gefärbten Auszügen nach dem Eindampfen ein Sulfat isolirt, und aus diesem durch Kalilauge ein Oxyd abgeschieden werden, dem ein Metall vom Aequivalentgewicht 35 bis

45 zu Grunde liegt. Sorgfältig gereinigtes Nickel wurde durch abwechselndes Ueberleiten von Wasserstoff und Kohlenoxyd als Nickel-tetracarbonyl verflüchtigt, und die entweichenden Producte in einzelne auf einander folgende Fractionen zerlegt. Aus jeder dieser Fractionen wurde Nickeloxyd dargestellt und dieses alsdann zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung zu Metall reducirt. Das Metall wurde nun aufs Neue durch das Nitrat in das Oxyd übergeführt; dabei ergab sich stets, dass die Menge des so gewonnenen Oxydes hinter der ursprünglich angewandten um erheblich mehr zurückblieb, als die Fehler der Methode zulieszen; der Werth des Atomgewichts nahm von einer Bestimmung zur anderen ab. Erst wenn Reduction und Oxydation an demselben Material wiederholt wurden, verschwand diese Differenz, es ergab sich ein constanter Werth für das Atomgewicht. Aus allen Fractionen wurde derselbe um 58.1 herum gefunden, so dass darin wohl die obere Grenze für das Atomgewicht des Nickels gegeben sein dürfte. Die Erklärung des oben gekennzeichneten Verhaltens des Nickeloxydes ist darin zu suchen, dass Anfangs bei der Reduction desselben ein fremdes Metall sich verflüchtigt, dessen Atomgewicht unter Voraussetzung eines Oxydes $R^{II}O$, grösser ist als 58.5. Das nach Unterbrechung der Destillation des Tetracarbonyls zurückgebliebene Nickel wurde sorgfältig von Kobalt befreit und als Sesquihydroxyd in 5 Fractionen gefällt. Aus der ersten Fraction ergab sich das Atomgewicht des darin enthaltenen Nickels zu 60.34 bezw. 59.17, aus der fünften Fraction zu 64.00 bezw. 62.98. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass für das Nickel der eigentlichen Atomgewichtsbestimmung Untersuchungen vorausgehen müssen, durch welche bewiesen wird, dass das angewandte Material in allen seinen Theilen gleichartig ist.

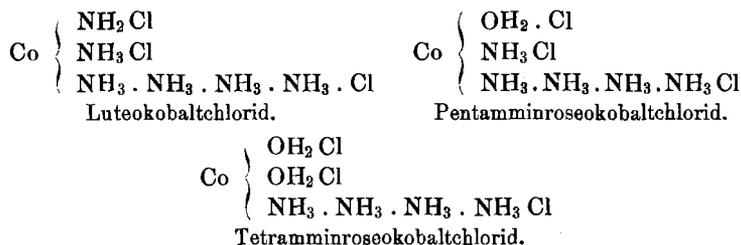
Foerster.

Ueber Pentahalogenverbindungen der Alkalimetalle, von H. L. Wells und H. L. Wheeler (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 255 bis 263; s. *diese Berichte* 25, Ref. 773).

Foerster.

Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen, IV, von S. M. Jörgensen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 279—300). Frühere Arbeiten s. *diese Berichte* 23, Ref. 451 und 682 und 25, Ref. 549—552. Die von Vortmann (*diese Berichte* 22, 2649) beschriebenen und als Nitratocarbonat, Sulfatocarbonat u. s. w. der Kobaltoctaminverbindungen angesprochenen Salze besitzen diese Constitution nicht, sondern sind Sulfat, Chlorid, Carbonat ein und derselben Reihe von Tetramincarbonatopurpureosalzen von der allgemeinen Formel $(CO_3 Co. 4NH_3)R^I$. Dies geht daraus hervor, dass diese Salze bei gewöhnlicher Temperatur ein klares Gemisch von Chlorcalcium und Ammoniak nicht trüben, und dies Reagens in der Lösung des Carbonats $(CO_3 Co. 4NH_3)_2CO_3. 3H_2O$ auch nur $\frac{1}{3}$ der darin vor-

handenen Kohlensäure anzeigt. Auch bleibt bei doppelten Umsetzungen und der Bildung schwer löslicher Salze aus den Lösungen der genannten Verbindungen stets die Kohlensäure des Radicals unversehrt; so entstehen das Platinsalz, $(\text{CO}_3 \text{Co} 4 \text{NH}_3)_2 \text{PtCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das Goldsalz, $2 [(\text{CO}_3 \text{Co} 4 \text{NH}_3)_2 \text{AuCl}_4] \text{H}_2\text{O}$ und das besonders charakteristische, schön krystallisirte, schwer lösliche Dithionat, $(\text{CO}_3 \text{Co} 4 \text{NH}_3)_2 \text{S}_2\text{O}_6$. Verdünnte Säuren setzen aus den genannten Salzen alle Kohlensäure in Freiheit, und es entsteht eine neue Reihe von Kobaltammoniakverbindungen, die Tetramminroseokobaltsalze, deren Beziehungen zu bekannten Verbindungsreihen aus der folgenden Nebeneinanderstellung hervorgeht:



In der That weist auch die neue Reihe in den Eigenschaften der zugehörigen Salze sehr vollkommene Analogieen mit den beiden genannten Verbindungsreihen auf. Es werden von ihr genau beschrieben: das Chlorid, Bromid, Sulfat, Sulfatplatinchlorid, Sulfatgoldbromid, Kobaltidecyanid, Pyrophosphat und Sulfatoxalat.

Foerster.

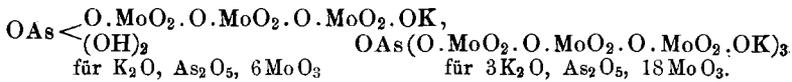
Ueber die Formel des Chlorkalks, von G. Lunge (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 311 — 313). Die von Mijers (*diese Berichte* 25, Ref. 902) an Chlorkalk beobachteten Thatsachen lassen sich als selbstverständlich aus früheren Ermittlungen des Verf. über die Constitution des Chlorkalks ableiten und führen gleich diesen am besten zu der Odling'schen Formel.

Foerster.

Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren. V. Mittheilung, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 314—401). Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren Versuche des Verf. und seiner Mitarbeiter über complexe Säuren (vergl. *diese Berichte* 23, 1505, 1531, 2600, 24, 1173) und beschäftigt sich auf Grund von Versuchen von F. Mach mit den »Arsenmolybdänsäuren« und ihren »Salzen«. Eine grosse Reihe derselben wurde von Pufahl dadurch hergestellt, dass er 6 oder 18 Mol. Baryummolybdat bei Gegenwart von 1 Mol. Arsensäure mit der zur Bindung der Basis nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzte und alsdann diese so entstandenen freien Säuren an empirisch ermittelte Mengen von Basen band. Dieselben Salze lassen sich nun auch darstellen, wenn man die Lösung von

Alkaliarseniaten mit Molybdänsäure kocht. Dieselbe löst sich auf, und je nach der angewandten Menge derselben entstehen verschiedene Producte. Lässt man auf KH_2AsO_4 weniger als 6 Mol. Arsensäure einwirken, so bilden sich zunächst weisse, amorphe oder mikrokristallinische Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, während in der Lösung freie Arsensäure entsteht. Diese Körper sind als wechselnde Gemenge verschiedener saurer Kalimolybdate mit neutralem Kaliumarseniat aufzufassen. Neben ihnen entsteht die bisher noch unbekannte Verbindung K_2O , As_2O_5 , $2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, deren Bildung auf Condensation eines Moleküls Arsensäure mit einem solchen des (hypothetischen) Kalihydromolybdates, KHMoO_4 , zurückzuführen ist; sie hat danach, wie ausführlich dargelegt wird, die Constitution $\text{OAs}(\text{OH})_2(\text{O}.\text{MoO}_2.\text{OK})$. Auch eine entsprechende Natronverbindung ($+ 8\text{H}_2\text{O}$) konnte in analoger Weise erhalten werden; doch ist hierbei der Vorgang wesentlich einfacher, da in Folge grösserer Löslichkeit der Natriummolybdate die Bildung von Zwischenproducten unterbleibt. Der Reactionsverlauf ist in diesem Falle auszudrücken durch die Gleichungen: $2\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NaHMoO}_4 = 2\text{OAs}(\text{OH})_2(\text{O}.\text{MoO}_2.\text{ONa}) + 2\text{H}_2\text{O}$. Je mehr Molybdänsäure man auf Kaliumdihydroarseniat einwirken lässt, um so mehr entsteht von der Verbindung K_2O , As_2O_5 , $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, welche schliesslich einziges Reactionsproduct wird, wenn 6 MoO_3 auf 2 KH_2AsO_4 kommen. Behandelt man dieselbe weiter mit Molybdänsäure, so entstehen K_2O , As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, $3\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , 18MoO_3 , $26\text{H}_2\text{O}$ und die Säure $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3$, $28\text{H}_2\text{O}$. Aehnlich werden aus NaH_2AsO_4 die genannte Säure und das Salz $3\text{Na}_2\text{O}$, As_2O_5 , 18MoO_3 , $24\text{H}_2\text{O}$ gewonnen. Aber nicht nur von der Menge der angewandten Molybdänsäure, sondern auch von der Natur des Arseniates ist diejenige des Reactionsproductes abhängig: So entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf 2 K_2HAsO_4 : $3\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , 6MoO_3 , $25\text{H}_2\text{O}$; die entsprechende Natronverbindung $3\text{Na}_2\text{O}$, As_2O_5 , 6MoO_3 , $11\text{H}_2\text{O}$ bildet sich in ganz ähnlicher Weise. Beim Sättigen von K_2HAsO_4 -Lösung mit Molybdänsäure entsteht ausser den genannten molybdänreichen Verbindungen auch der bereits von Pufahl hergestellte Körper $3\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , 24MoO_3 , $12\text{H}_2\text{O}$, kurz es lassen sich alle bisher bekannten Kali- und Natronsalze der Arsenmolybdänsäuren nebst einigen neuen direct aus den Componenten darstellen. Wenn nun auch den Verbindungen mit 6 und mit 18MoO_3 die freien Säuren: As_2O_5 , 6MoO_3 , $15\text{H}_2\text{O}$ und As_2O_5 , 18MoO_3 , $28\text{H}_2\text{O}$ entsprechen, so dürfen jene dennoch nicht als Salze dieser »complexen« Säuren angesehen werden, da in ihnen Arsen- wie Molybdänsäure alle ihnen sonst zukommenden Eigenschaften beibehalten haben. Dieselben müssen vielmehr gleich den entsprechenden Alkaliverbindungen als »condensirte« Körper auf-

gefasst werden, welche, ähnlich wie dies oben für K_2O , As_2O_5 , $2MoO_3$ angeführt wurde, durch Wasseraustritt aus einem Molekül Arsensäurehydrat und verschiedenen Molekülen Kaliummonohydrotrimolybdat entstanden sind. Die im Original sehr ausführlich begründeten Ansichten des Verf. über die Constitution dieser Verbindungen, auf deren ausführliche Darlegung hier verzichtet wird, führen z. B. zu folgenden Formeln:



Wie leicht ersichtlich, können auch die Wassermoleküle dieser Salze in diese Formeln dadurch mit aufgenommen werden, dass man statt der Gruppe MoO_2 in der Formel $Mo(OH)_4$ annimmt. Foerster.

Ueber Thallosulfit, von K. Seubert und M. Elten (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 434—436). Aus Thallosulfatlösung wird durch Natriumsulfit Thallosulfit als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher sich aus warmem Wasser umkrystallisiren lässt. Bei 15.5° lösen 100 Th. Wasser 3.34 Th. des Salzes. Seine Dichte ergab sich $d_{19.8^\circ} = 6.4273$. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber die Zusammensetzung einiger wasserhaltiger Alkali-Phenolate, von de Forcrand (*Compt. rend.* 116, 192—194). $C_6H_5OK \cdot 2H_2O$ erhält man in glänzenden Blättern, wenn eine Lösung von Kali und Phenol in 90grädigem Alkohol über Schwefelsäure verdunstet, und die Masse unter Luftabschluss getrocknet wird. $C_6H_5ONa \cdot 5H_2O$ entsteht beim Verdunsten einer wässrigen Lösung unter Luftabschluss und $C_6H_5ONa \cdot 3H_2O$, beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung. Alle diese Hydrate verlieren durch mehrwöchentliches Verweilen über Schwefelsäure oder Phosphorsäure fast völlig das Krystallwasser. Roméi (1869) will durch Trocknen von $C_6H_5OK \cdot 2H_2O$ das Monohydrat resp. $C_6H_5OH \cdot KOH$ erhalten haben; er hat die Trocknung offenbar zu früh unterbrochen.

Gabriel.

Untersuchungen über die sauren Salze und über die Constitution der Rosanilinfarbstoffgruppe, von A. Rosenstiel (*Compt. rend.* 116, 194—197). Nach A. W. Hofmann (*Proc. Roy. Soc.* 12, 8) soll das saure Rosanilinchlorhydrat 3 Mol. HCl enthalten. Bei dem Versuche, dies hygroskopische Salz darzustellen, bemerkt man jedoch, dass es zugleich mit dem Wasser Salzsäure verliert, aber alsdann immer noch mehr als $3HCl$ und weniger als $4HCl$